

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional

WO 2010/122202 A2

(43) Fecha de publicación internacional
28 de octubre de 2010 (28.10.2010)

PCT

- (51) **Clasificación Internacional de Patentes:** Sin clasificar
- (21) **Número de la solicitud internacional:** PCT/ES2010/070245
- (22) **Fecha de presentación internacional:** 21 de abril de 2010 (21.04.2010)
- (25) **Idioma de presentación:** español
- (26) **Idioma de publicación:** español
- (30) **Datos relativos a la prioridad:** P 200930085 22 de abril de 2009 (22.04.2009) ES
- (71) **Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):** **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) **Inventores; e**
- (75) **Inventores/Solicitantes (para US solamente):** **FERNÁNDEZ CAMACHO, M^a Asunción** [ES/ES]; Instituto De Ciencias De Materiales De Sevilla (ICMSE), Isla de la Cartuja, C/ Américo Vespucio, 49, E-41092 Sevilla (ES). **FORTIO GODINHO, Vanda Cristina** [ES/ES]; Instituto De Ciencias De Materiales De Sevilla (ICMSE), Isla de la Cartuja, C/ Américo Vespucio, 49, E-41092 Sevilla (ES).
- (74) **Mandatario:** **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).
- (81) **Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))

(54) **Title:** METHOD FOR OBTAINING COATINGS BY MEANS OF CATHODE SPUTTERING AND RESULTING COATING

(54) **Título :** PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA Y RECUBRIMIENTO OBTENIBLE MEDIANTE DICHO PROCEDIMIENTO

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for obtaining coatings produced by depositing layers by means of magnetron cathode sputtering, in which the concentration of gas in the atmosphere, the distance to the target and the power during deposition are all controlled, thereby controlling the formation of nano-bubbles in the microstructure of the coating obtained, producing predetermined optical characteristics such as variable refractive index and reflectivity. The method allows refractive index to be controlled, while other characteristic properties of the material are maintained, such as chemical composition, mechanical strength and electric properties.

(57) **Resumen:** El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de recubrimientos realizado por deposición de capas mediante pulverización catódica con magnetrón en el cual se regula la concentración de gas presente en la atmósfera, la distancia al blanco y la potencia durante la deposición y así controlar la formación de nano-burbujas en la microestructura del recubrimiento obtenido que da lugar a unas determinadas características ópticas como reflectividad y índice de refracción variable. El método permite controlar el índice de refracción manteniendo otras propiedades características del material como composición química, resistencia mecánica y propiedades eléctricas.

WO 2010/122202 A2

**PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE
PULVERIZACIÓN CATÓDICA Y RECUBRIMIENTO OBTENIBLE MEDIANTE
DICHO PROCEDIMIENTO**

5

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCION

Procedimiento para preparar recubrimientos con porosidad cerrada a partir de la técnica de pulverización catódica en una cámara de vacío. El método permite controlar la microestructura del recubrimiento a través de la introducción de nano-burbujas (1-50 nm). El control de la microestructura a través de las nano-burbujas determina las propiedades del recubrimiento, tales como su índice de refracción, color, densidad y propiedades mecánicas.

15

El control del índice de refracción del recubrimiento puede conseguirse sin modificar significativamente la estabilidad química, térmica, mecánica y otras propiedades de los recubrimientos.

20

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los recubrimientos y películas delgadas nano-porosas se han estudiado extensamente en los últimos años debido a sus aplicaciones potenciales como catalizadores, sensores, barreras térmicas y dispositivos ópticos como guías de onda, reflectores o filtros (K. Kordás, S. Beke, A. E. Pap, A. Uusimäki, S. Leppävuori, Optical Materials 25 (2004) 257). Los sistemas publicados en trabajos anteriores presentan porosidad abierta con canales de porosidad desde la superficie al interior. Por otro lado en un trabajo previo (A. Navid, L. Pilon, Thin Solid Films 516 (2008) 4159) se describe teóricamente la posibilidad de controlar las propiedades ópticas de las películas delgadas de composición similar introduciendo nano-poros de diferente forma, tamaño y distribución espacial. La introducción de poros disminuye el índice de refracción de los

30

recubrimientos.

Dado por tanto el interés tecnológico de la producción de películas nano-porosas, se han publicado diversos trabajos que controlan la porosidad de las películas delgadas cambiando las condiciones de deposición como la temperatura del sustrato y la composición de la mezcla de gases en la deposición CVD estimulada por plasma (A. Borrás, A. Barranco, A. R. Gonzálves-Elípe, Journal of Materials Science 41 (2006) 5220). La técnica de implantación iónica (P.B. Johnson, P.W. Gilberd, A. Markwitz, A. Randesepp, I.W.M. Brown, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B – Beam Interactions With Materials and Atoms 166 (2000) 121) se ha publicado también previamente como método de introducción de nano-burbujas en materiales pero el espesor afectado está limitado a la profundidad de penetración de los iones.

La técnica de pulverización catódica o “sputtering” se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase de vapor. Los átomos arrancados viajan hasta la superficie del sustrato y allí se condensan.

Esta técnica de deposición permite un fácil escalado al nivel industrial permitiendo la producción a gran escala.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento objeto de esta invención hace un uso específico bajo unas condiciones controladas de la tecnología de pulverización catódica para preparar recubrimientos de porosidad cerrada controlada a través del control de la composición de la mezcla de gases, la potencia de sputtering ó la distancia

al blanco. Cabe destacar que los trabajos previos publican generalmente la formación de porosidad abierta y hasta ahora nunca se ha utilizado la formación de porosidad cerrada (nano-burbujas) en recubrimientos preparados por pulverización catódica. En la presente invención los nano-poros se forman
5 directamente durante el crecimiento del recubrimiento que puede por tanto fabricarse del espesor deseado.

El procedimiento objeto de esta invención hace un uso específico, bajo unas condiciones controladas, de la técnica de deposición mediante pulverización catódica, permitiendo controlar la microestructura de los recubrimientos y a través
10 de esta las características ópticas y mecánicas.. El sistema dispone de una cámara de ultra-alto-vacío con un sistema de bombeo, entrada de gases de N_2 y argón, un magnetrón, una fuente (de radio frecuencia), medidores de presión y válvulas de ultra-alto-vacío.

15 Gracias a la utilización de este procedimiento se puede llegar a inducir la formación de una microestructura que comprende la porosidad cerrada (nano-burbujas) antes descrita en distintos tipos de materiales como por ejemplo oxinitruro de silicio, nitrato de silicio, silicio puro; siendo éste material depositado dependiente del material utilizado en el blanco y de la selección del gas o gases
20 presentes en la atmósfera en la que se realiza la deposición. Dicha microestructura se forma cuando el proceso de pulverización catódica se realiza en atmósferas ricas en gases como N_2 ó He. Este tipo de porosidades cerradas varía el índice de refracción de las capas depositadas en un gran rango de
25 valores, lográndose sin tener que modificar significativamente la composición química o la estabilidad mecánica o química del material depositado; así pues, manipulando la presencia de dichas nano-burbujas se pueden formar microestructuras específicas que den lugar a unas determinadas características
ópticas..

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.-Muestra una vista de la microestructuras de las capas de oxinitruro de silicio.

Figura 2.-Muestra un detalle de la capa de oxinitruro de silicio depositada con 100% de atmósfera de N_2 .

Figura 3.- Muestra una tabla que relaciona cantidad de N_2 , densidad atómica, grosor, composición química y características mecánicas de las capas de oxinitruro de silicio.

Figura 4.- Muestra una tabla que relaciona cantidad de N_2 , índice de refracción y grosor.

Figura 5.- Muestra una vista de la microestructura de las capas de silicio depositadas en atmosfera de He.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

En un ejemplo de realización de la invención se realiza una deposición de recubrimientos de oxinitruro de silicio con porosidad cerrada controlada.

Síntesis: La deposición de estas capas se ha realizado utilizando un blanco de silicio puro (Kurt J. Lesker 99.999%) en una atmosfera de N_2 y argón. Previamente a la deposición se hace alto vacío en la cámara con calentamiento

de las paredes para alcanzar vacíos residuales en el rango de 1×10^{-4} Pa. Para la producción de recubrimientos con diferente porosidad se han empleado mezclas con diferentes fracciones de $N_2 / (N_2 + Ar)$ (de 0 a 100% N_2) manteniendo constante la presión total en 1.33 Pa y una distancia sustrato-
5 blanco de 10 cm. Se ha utilizado una fuente de radio frecuencia a una potencia de 150W.

Análisis microestructural y propiedades: La microestructura de estos recubrimientos ha sido estudiada por las técnicas de difracción de rayos X
10 (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM). El análisis de los diagramas de difracción indica que los recubrimientos producidos de este modo son amorfos. En las figuras 1 y 2 se presentan micrografías de los recubrimientos preparados a diferentes porcentajes de N_2 . Variando el porcentaje de N_2 se obtienen diferentes microestructuras. Estas diferencias en la microestructura
15 creada y definida mediante el control realizado en la distancia al blanco y en la mezcla de gases son las que vienen dadas por la formación de las ya citadas nano-burbujas, que tienen forma esférica y pueden tener un diámetro en el rango que va desde los 3nm a los 15nm. Estas nano-burbujas se ven favorecidas en su formación al realizar la deposición en atmósferas de nitrógeno puro, dado que
20 este gas permite un bombardeo de iones con baja energía y también porque la movilidad interatómica es más limitada en los procesos realizados en este tipo de atmósferas que en las deposiciones realizadas en atmósferas con argón.

La composición y densidad de las muestras fue analizada por
25 espectrometría de dispersión de Rutherford (RBS) (Figura 3). Los recubrimientos presentan composición similar. Los espesores medidos por SEM fueron comparados con las densidades obtenidas por RBS (Figura 3). Se llega a la conclusión de que la muestra preparada con 100% N_2 presenta una densidad mas baja debido a la presencia de las nano-burbujas.

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante nanoindentación y no se verifican grandes diferencias entre las muestras.

5 El índice de refracción de los recubrimientos fue analizado mediante las técnicas de espectroscopia óptica en rango del visible y por elipsometría espectroscópica de ángulo variable. Los recubrimientos presentan diferente índice de refracción (Figura 4) que esta relacionado con su microestructura, ya que presentan composición similar.

10 Mediante la implementación de este procedimiento se puede manipular la presencia de dichas nano-burbujas o porosidades cerradas para conseguir un índice de refracción en el rango de los valores 1.86-1.60 sin modificación en la composición química del material a depositar.

15 En un ejemplo de realización de la invención se realiza una deposición de recubrimientos de silicio con porosidad cerrada controlada.

Síntesis: La deposición de estas capas se ha realizado utilizando un blanco de silicio puro (Kurt J. Lesker 99.999%) en una atmosfera de He. 20 Previamente a la deposición se hace alto vacío en la cámara con calentamiento de las paredes para alcanzar vacíos residuales en el rango de 1×10^{-4} Pa. La producción de estos recubrimientos se ha iniciado utilizando un plasma de N_2 que se substituyó gradualmente por un plasma de He en los primeros cinco minutos de deposición. Se ha utilizado una fuente de radio frecuencia a una 25 potencia de 150W y una distancia blanco-sustrato de 5 cm.

Análisis microestructural y propiedades: La microestructura de estos recubrimientos ha sido estudiada por las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM). El análisis de los diagramas 30 de difracción indica que los recubrimientos producidos de este modo son amorfos. La figura 5 representa la microestructura presentada por este tipo de capas con nano-burbujas de 10 a 30nm.

La composición ha sido evaluada por espectroscopia de fotoemisión de rayos X. Estas capas están constituidas por silicio metálico.

El índice de refracción fue analizado por espectroscopia óptica en el
5 rango del visible. Las capas de silicio presentan un índice de refracción de 3.0.
La reducción en el índice de refracción comparando con el silicio amorfo es
debido a la introducción de las nano-borbuja.

10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de recubrimientos sobre un sustrato por deposición que comprende:

5 – la pulverización catódica con magnetrón desde un blanco al sustrato en atmósfera gaseosa controlada para recubrimiento del sustrato

caracterizado porque comprende la regulación de:

10 – la concentración de gases en la atmósfera en la que se realiza la deposición, y/o

 – la distancia del sustrato al blanco, y/o

 – la potencia del magnetrón .
2. Procedimiento de obtención de recubrimientos según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera gaseosa controlada en la que se realiza dicha deposición comprende argón.
3. Procedimiento de obtención de recubrimientos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la atmósfera gaseosa controlada en la que se realiza dicha deposición comprende N₂.
4. Procedimiento de preparación de recubrimientos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la atmósfera gaseosa controlada en la que se realiza dicha deposición comprende He.
5. Procedimiento de preparación de recubrimientos según reivindicación 1, caracterizado porque el blanco comprende un material seleccionado de entre un material metálico, un material semiconductor ó un material cerámico.

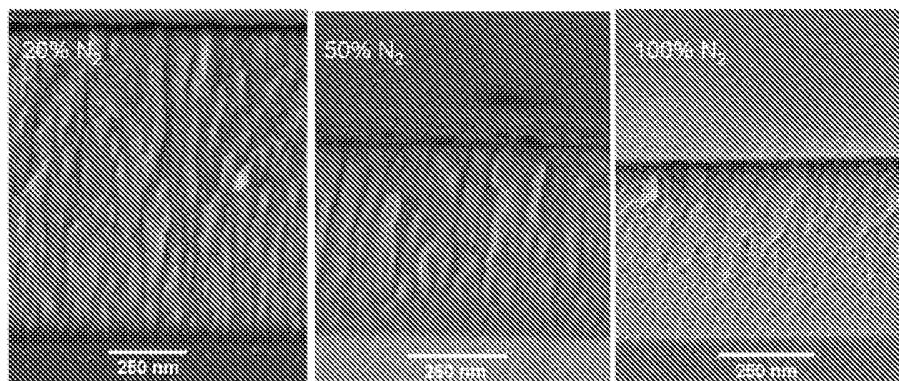
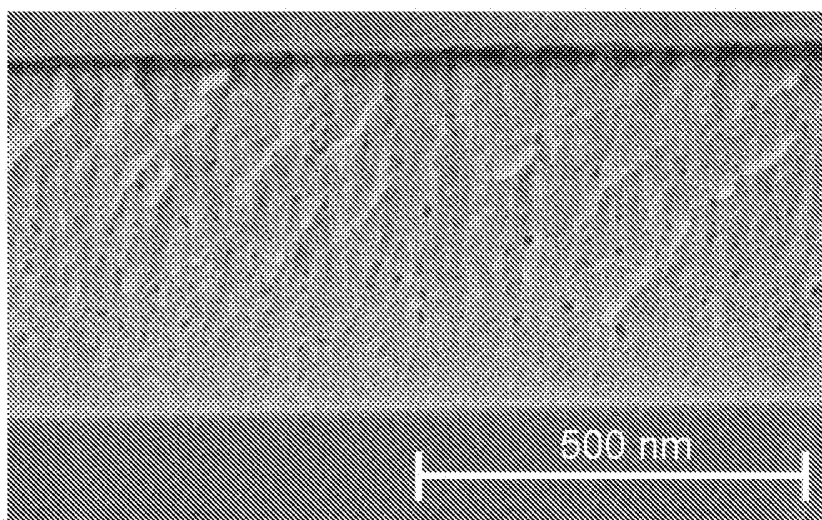
6. Procedimiento de preparación de recubrimientos según reivindicación 5, caracterizado porque el blanco es de silicio puro.

5 7. Recubrimiento obtenible mediante el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque su estructura comprende burbujas de tamaño nanométrico.

10

15

20

**FIG. 1****FIG. 2**

Muestra	%N ₂	Grosor (nm)		Densidad Atómica (at/cm ²)	Composicion química (at. %)			Propiedades Mecánicas (GPa)	
		SEM	Profil.		RBS			H	Er
					Si	N	O		
S1	20	1100	1058	80·10 ¹⁷	41	47	12	13.6	159.3
S2	50	426	440	37·10 ¹⁷	34	47	19	14.1	149.4
S3	100	395	420	28·10 ¹⁷	35	45	20	9.0	112.9

FIG. 3

% N2	n	Grosor (nm)
20	1.76	1160
50	1.68	524
100	1.60	424

FIG. 4

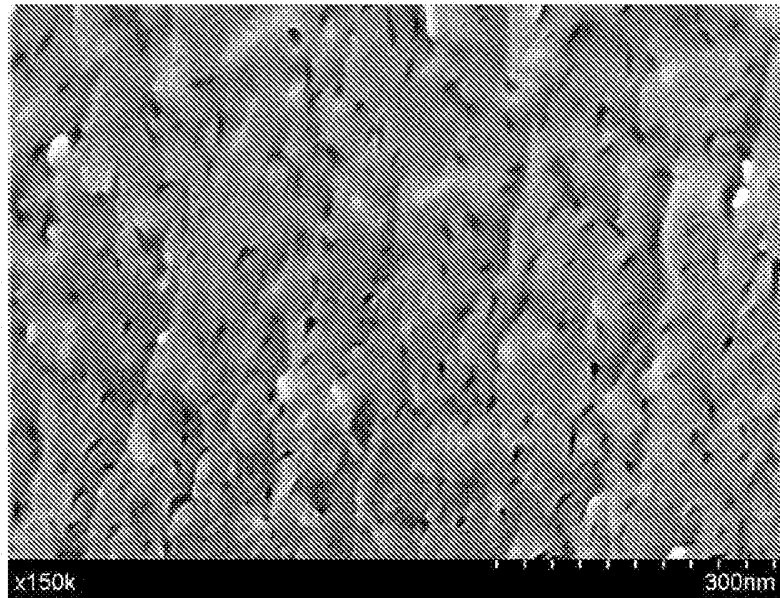


FIG. 5